



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 02086848 A

(43) Date of publication of application: 27.03.90

(51) Int. Cl.

B01J 37/02

// B01J 35/04

B23K 20/00

(21) Application number: 63239437

(71) Applicant: AICHI STEEL WORKS LTD

(22) Date of filing: 23.09.88

(72) Inventor: KAWAI EIKICHI

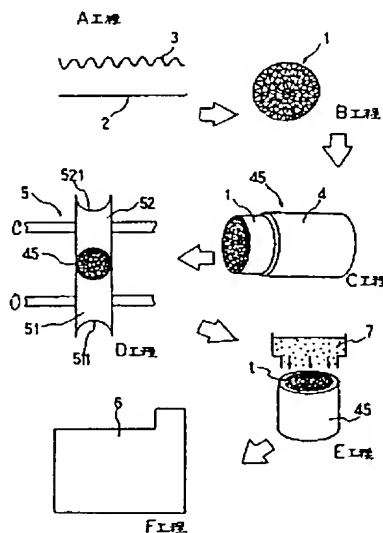
## (54) PRODUCTION OF METALLIC HONEYCOMB CARRIER

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To enhance oxidation resistance and durability at high temp. by filling an Al diffusing agent into the voids in a honeycomb structure and heating the structure to a high temp. in a nonoxidizing atmosphere to allow Al to penetrate into the structure by diffusion.

**CONSTITUTION:** When a metallic honeycomb carrier consisting of a metallic structure 1 and an outer tube 4 set around the structure 1 is produced, a flat metallic sheet 2 and a corrugated metallic sheet 3 are wound in a laminated state to form the structure 1, this structure 1 is put in the outer tube 4 and an Al diffusing agent 7 is filled into the voids in the structure 1. The structure 1 is then heated to a high temp. in a nonoxidizing atmosphere to allow Al to penetrate into the structure 1 by diffusion. The oxidation and corrosion resistances of the metallic honeycomb carrier to hot gas and the durability at high temp. can be enhanced.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-86848

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月27日

B 01 J 37/02  
 // B 01 J 35/04  
 B 23 K 20/00

3 0 1 F  
 3 2 1 A  
 3 1 0 L

8017-4G  
 8017-4G  
 6919-4E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 金属ハニカム担体の製造方法

⑯ 特 願 昭63-239437

⑰ 出 願 昭63(1988)9月23日

⑱ 発 明 者 河 合 栄 吉

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製鋼株式会社内

⑲ 出 願 人 愛知製鋼株式会社

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 祥泰

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

金属ハニカム担体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

金属ハニカム構造体とその外周に配設した外筒とよりなる金属ハニカム担体を製造するに当り、金属の平板と波板とを交互に積層してハニカム構造体を作製し、該ハニカム構造体をパイプ状の外筒に挿入し、その後ハニカム構造体の空腔内にアルミニウム拡散剤を充填し、然る後非酸化雰囲気中で高温に加熱してアルミニウムを拡散浸透させることを特徴とする金属ハニカム担体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、排気浄化等において用いられる、触媒用の金属ハニカム担体に関する。

(従来技術)

自動車の排気浄化等に用いられる触媒は、触媒機能を発揮させる触媒成分と該触媒成分を担持さ

せるための担体とよりなる。

しかし、近年においては、このハニカム構造体を金属により作製し、その上にアルミナ粉末等のセラミックスの多孔質担体層を形成し、該多孔質担体層中に触媒成分を担持させたものが提案されている。

しかし、第2図に例示するごとく、上記金属ハニカム担体10は、ハニカム構造体1とその外周に配した外筒4とからなるものである。そして、該ハニカム構造体1は、第3図にも示すごとく、金属の平板2と波板3とを交互に積層、固着してなる。該金属ハニカム担体10は、ハニカム構造体の表面に上記多孔質担体及び触媒成分を担持して触媒となし、両板の間隙に排気ガス等を流入するものである。

また、従来かかる金属ハニカム担体の製造法は、後述する第1図のA～C工程に示すごとく、金属製の薄い平板2と波板3とを準備し(A工程)、これらをロール状に重ねて巻き(B工程)、得られたハニカム構造体1を外筒4内に挿入し、(C工

程)、次いでこれらの接触部分をニッケル系ろう材等により接合するものである。

また、上記平板、波板、外筒は、その耐食性、高温耐久性等を考慮して、従来は主として20Cr-6Al鋼を用いることが提案されている。

#### (解決しようとする課題)

しかしながら、上記従来法においては、平板と波板とをろう材により接合しているため、その接合部は酸化、腐食され易く、耐久性が充分でない。特に該金属ハニカム担体を自動車排気ガス浄化用の触媒に用いる場合には、高温(600~1050℃)下で腐食性排気ガスに曝され、また高温と低温との急激な温度変化に曝される。

そして、これらの腐食性高温ガス下、急激な温度変化により、上記平板と波板との接合部分、更にはハニカム構造体と前記外筒との接合部分のろう材等の接合剤が腐食、剥離を生じ、遂には金属ハニカム担体自体が使用不能となる恐れがある。

それ故、ハニカム構造体における平板と波板との接合、更にはハニカム構造体と外筒との接合は

耐久性に優れたものにしておく必要がある。

また、これら耐食性、耐酸化性等に優れた材料としては、前記の20Cr-6Al鋼がある。しかし、このものはAlを多量に含有しているために、その薄板を波板状にする際の加工性が非常に悪く、歩留りが低い。

本発明はかかる問題点に鑑み、鋭意研究を重ねた結果なされたもので、ハニカム構造体材として低Al材を使用することができ、またハニカム構造体自体及び該ハニカム構造体と外筒との接合状態が強く、高温耐酸化性、高温耐久性に優れた金属ハニカム担体を提供しようとするものである。

#### (課題の解決手段)

本発明は、金属ハニカム構造体とその外周に配設した外筒とよりなる金属ハニカム担体を製造するに当り、金属の平板と波板とを交互に積層してハニカム構造体を作製し、該ハニカム構造体をパイプ状の外筒に挿入し、その後ハニカム構造体の空隙内にアルミニウム拡散剤を充填し、然る後非酸化雰囲気中で高温に加熱してアルミニウムを拡

散浸透させることを特徴とする金属ハニカム担体の製造方法にある。

本発明において、ハニカム構造体の空隙に充填するアルミニウム拡散剤としては、アルミナ( $Al_2O_3$ )、酸化クロム( $Cr_2O_3$ )等の耐熱材粉末とアルミニウム(Al)との混合粉末、上記 $Al_2O_3$ 等の耐熱材粉末の表面にAlを付着させたもの、或いは多量のAlを含有する鉄合金粉末などがある。また、アルミニウム拡散剤の充填の際には、安定してAlの拡散浸透ができるように、塩化アンモニウム( $NH_4Cl$ )或いはフッ化ホウ素酸カリウム( $KBF_4$ )、フッ化ホウ素酸アンモニウム( $NH_4BF_4$ )などのフッ化ホウ素酸塩等の拡散活性剤を混合使用することが好ましい。なお、アルミニウム拡散剤の粉末粒径は、十分な拡散浸透を得るために10~500 $\mu m$ とすることが好ましい。

また、アルミニウム拡散剤はハニカム構造体の空隙内に充填するが、外筒の外周にもAlを拡散浸透させるため、加熱炉内においてはハニカム構

造体を挿入した外筒の全体を、アルミニウム拡散剤中に埋め込むことが望ましい。また、アルミニウム拡散剤の充填に先立って、外筒に挿入したハニカム構造体の空隙内更には外筒は、アルカリリン酸塩、アルカリ炭酸塩等により脱脂処理をなし、その表面を清浄にしておくことが好ましい。これは、Alの拡散浸透を充分に行わせるためである。

次に、上記の拡散浸透は、非酸化雰囲気中において高温に加熱することにより行う。これにより、上記平板及び波板、更には外筒の表面にAlが拡散浸透する。そして、両板からなるハニカム構造体の接触部分、該ハニカム構造体と外筒との接触部分にもAlが拡散浸透し、これらの接触部分が耐久性に優れた接合を呈する。

上記加熱の際の非酸化雰囲気としては、アルゴン等の不活性ガス、或いは窒素、水素等のガスがある。加熱温度は、700~1000℃とすることが好ましい。700℃未満では、金属板へのAlの拡散速度が充分でなく、接合が充分でない。一方1000℃を越えると積層体の形状が変形及

び溶損するおそれがある。また、その加熱時間は1時間～20時間とすることが好ましい。1時間未満では、A<sub>2</sub>が十分に拡散せず、また引っ張りに対して十分な強度を得難く、20時間を越えてもそれに見合う強度を得難い。

本発明において、金属ハニカム構造体を構成する金属板は、フェライト系或いはオーステナイト系ステンレス鋼、Fe-2.3Cr鋼等の鋼板などを用いる。また、平板及び波板の厚みは、その加工性、ハニカム構造体の軽量化及び多数のセル形成上から、0.03～0.2mmとすることが好ましい。

また、本発明に関するハニカム構造体は、第2図に示すごとく長い平板と長い波板とを重ね合わせながらロール状に巻いて積層体としたもの、或いは平板と波板とを交互に積み重ねて積層体としたものなどがある。

次に、前記外筒は上記ハニカム構造体の外周囲を保持、保護するもので、前記ハニカム構造体と同様の材料を用いる。しかし、両者は同一材料の

必要性はなく、両者は同材質（例えば共にSUS430）であっても、異なって（例えば外筒はSUS410L、ハニカム構造体はSUS430）いても良い。また、該外筒の板厚みは0.5～3mmとすることが好ましく、これより薄いとハニカム構造体の保持が難しく、これより厚いと金属組体の重量が大きくなる。

また、ハニカム構造体を外筒に挿入したもの（中間体）は、ハニカム構造体内及びハニカム構造体と外筒との接合をより高めるため、前記アルミニウム拡散剤充填に先立って外筒の外周よりその全体を若干絞っておくことが好ましい。かかる絞りは、ローラダイス、或いはダイスなど、外筒の径を若干縮小させるダイスを用いて行う。

これにより、平板と波板及びハニカム構造体と外筒との間の密着状態が向上する。その絞り率は、外筒の直径を当初の98～99.8%に若干縮小させる範囲とすることが好ましい。98%未満では、絞りすぎてハニカム構造体の内部がつぶれるおそれがあり、一方99.8%を超える場合は、

平板と波板、及びハニカム構造体と外筒とを十分に密着させることができない。また、この絞りは相似形状への絞りとするのが好ましいが、原形断面より多少偏形させたのであっても良い。なお、上記中間体においては、ハニカム構造体は外筒内に緩く嵌合した状態としておくことが好ましい。

なお、本発明にかかる金属ハニカム担体を触媒用担体とするに当たっては、上記ハニカム構造体における平板と波板の表面に、多孔質担体層を付着形成する。該多孔質担体層は、触媒成分を担持させるための層であり、主としてアルミナ、シリカ、ジルコニア等のセラミックス粉末の多孔質焼成体によって構成される。また、ハニカム構造体の断面通路は六角形、四角形、三角形など任意である。

#### 〔作用及び効果〕

本発明においては、上記ハニカム構造体を外筒に挿入した後、ハニカム構造体の空隙にアルミニウム拡散剤を充填し、非酸化雰囲気中で高温に加熱する。

そのため、上記アルミニウム拡散剤中のA<sub>2</sub>がハニカム構造体を構成する平板及び波板の表面に拡散浸透し、その表面にA<sub>2</sub>の拡散浸透層を形成する。また、この拡散浸透はハニカム構造体における平板と波板の接触面にも及び、両板をA<sub>2</sub>の拡散浸透層によって強固に接合する。例えば、850℃、10時間の上記処理によって、長さ方向の中心断面における全接点中の接合点の割合が82%に達する。また、800℃、10時間の処理でも上記割合が73%となり、非常に強固な接合となる。また、このことは外筒の表面、外筒とハニカム構造体との接触面についても同様である。

そして、上記A<sub>2</sub>の拡散浸透層は、強い耐酸化性、耐食性を有する。この耐酸化性、耐食性は浸透させるA<sub>2</sub>量によって定まり、そのコントロールは粉末中のA<sub>2</sub>量と拡散浸透処理温度、時間により行われる。A<sub>2</sub>量としては、1～25原子%の間自由に選択できる。また、このA<sub>2</sub>拡散浸透層による上記接合は、その強度が高い。

それ故、該金属ハニカム担体は、内蔵機関の排

気ガス等酸素を含む高温ガスに対する耐酸化性及び耐食性に優れている。

また、該金属ハニカム担体は前記のごとく室温と高温(600~1050℃)との間の高い温度差間に、繰り返し露らされても、ハニカム構造体自体の平板と波板との間、またハニカム構造体と外筒の間の接触部が剥離を生じるということもない。即ち、高温耐久性に優れている。

また、本発明により得られる金属ハニカム担体は、上記のごとく耐酸化性等に優れているため、平板、波板、外筒の材料としてA<sub>2</sub>含有量が少ない、またはA<sub>2</sub>含有なしの材料を用いることができる。そのため、かかる材料における薄板までの圧延と薄板から波板への加工の場合の加工性が良く、前記従来の20Cr-6A<sub>2</sub>鋼の場合に比して歩留りが向上する。

それ故、コスト低下を図ることができる。また、上記材料の選択が中広く行えるため、外筒としてSUS430など加工性の良い材料を用いることもできる。

B工程において、両板を重ね巻きし、ロール状のハニカム構造体1を製造した(第3図)。

次に、C工程においては、まず上記平板と同材質のパイプ状の外筒4を準備した。そして、この外筒4内に前記B工程で得たハニカム構造体1を挿入し、中間体45とした。ここに、外筒4の内径は、約71mm、肉厚は約1.5mm、外径74mmであった。また、ハニカム構造体1はその外径が約70mmであった。

次に、D工程においては、ハニカム構造体及びハニカム構造体と外筒との接触をより確実にするため、ローラダイス5を用いて、該中間体45をその直径方向に絞った。該ローラダイス5は、同図に示すごとく、弧状部511、521をそれぞれ有する一対のローラ51、52からなる。そして、両弧状部511、521によって囲まれる成形空間に中間体45を入れ、これを絞る。本例においては、外筒の直径74mmを直径73mmまで絞った。

次に、E工程においては、まずD工程で絞った

(実施例)

#### 第1実施例

本例にかかる金属ハニカム担体の製造法につき、第1図~第6図を用いて説明する。

即ち、第1図に示すごとく、平板2及び波板3の金属材料を準備し(A工程)、両板を重ね巻きしてハニカム構造体1となし(B工程)、更に該ハニカム構造体1を外筒4内に挿入して中間体45となした(C工程)。次いで、該中間体45をその外周より絞り(D工程)、更に該中間体45のハニカム構造体1の空隙内にアルミニウム拡散剤7を充填し(E工程)、然る後これを非酸化雰囲気中で加熱して(F工程)、第2図に示すごとく金属ハニカム担体10を作製した。

即ち、A工程においては、素材として、冷間圧延により成形したフェライト系ステンレス鋼Fe-20Cr-3A<sub>2</sub>(厚み0.04mm、幅130mm)の薄板を準備した。そして該薄板をコルゲートロールにより2.45mmピッチ、1.2mm高さのコルゲート状に成形し、波板とした。次いで、

中間体を脱脂液中に浸漬し、水洗乾燥し、次いでハニカム構造体1の空隙30内にアルミニウム拡散剤7を充填した。該アルミニウム拡散剤7としては、A<sub>2</sub>粉末12重量%と残部A<sub>2</sub>O、粉末からなる混合粉末で、その粒径は50~150μmであった。また、上記充填に際しては、拡散活性剤としてのNH<sub>4</sub>C<sub>2</sub>粉末をアルミニウム拡散剤7に対して0.5重量%混合した。

次に、F工程においては、アルミニウム拡散剤を充填した中間体45を加熱炉6内に入れ、該中間体を上記アルミニウム拡散剤粉末の中に埋め込んだ状態で、アルゴンガス雰囲気中、800℃で10時間加熱し、A<sub>2</sub>拡散浸透層を形成させ、金属ハニカム担体を作製した。

上記により得られた金属ハニカム担体10は、第2図、第4図、第5図に示すごとく、ハニカム構造体1の平板2と波板3の接触部21、及びハニカム構造体1の外周と外筒4との接触部41が、共にA<sub>2</sub>の拡散浸透により接合され、強固に結合していた。第4図はこの接触部21、41の接合

状態を拡大して示すものである。なお、第4図の符号20は平板2の最外周先端部、31は波板3と外筒4との接触部である。該接触部31も前記接触部21と同様の接合状態にある。また、第5図はハニカム構造体中の平板2と波板2の表面部に形成されたA<sub>2</sub>拡散浸透層71(斜線部分)を示している。

上記A<sub>2</sub>拡散浸透処理を行った金属ハニカム担体においては、ハニカム構造体の成分はA<sub>2</sub>量が増加してFe-18Cr-12A<sub>2</sub>となり、外筒は表面より0.15mmまでA<sub>2</sub>が浸透してA<sub>2</sub>合金層を形成していた。また、ハニカムの板厚は0.04から0.05mmと厚くなり、最表面には純A<sub>2</sub>層がところどころ3~10μm固着していた。なお、この純A<sub>2</sub>層を除くために、一度1000℃×5時間の高温酸化処理でA<sub>2</sub>を酸化させて落とした。これにより、板厚のバラツキもなくなり、耐食性の優れた合金面が現れる。以下、これを、本発明の金属ハニカム担体という。

次に、室温と高温との繰り返し変化試験、つま

は認められなかった。これに対して、前記比較担体は約600時間で酸化腐食が認められた。

#### 第2実施例

本例においては、平板、波板、外筒の材質として、Fe-23Cr鋼を用いた。そして、第1実施例と同様の条件で、波板の作製、ハニカム構造体の作製、アルミニウム拡散剤の充填、絞り、高温加熱等を行い金属ハニカム担体を得た。

得られた上記担体について、第1実施例と同様に、高温耐久性試験、耐酸化性試験を行った。その結果、本例における金属ハニカム担体は、室温と1000℃との繰り返し高温耐久性試験においては、昇降温繰返し2000回においても何の損傷も見られなかった。また、大気中1100℃、1500時間の放置においても、酸化腐食が見られなかった。

#### 第3実施例

A<sub>2</sub>拡散浸透処理における拡散温度と拡散時間の組合せを種々に変えて、ハニカム構造体部分の接合率、及び拡散浸透層のA<sub>2</sub>含有量を測定した。

り高温耐久性試験、及び高温酸化雰囲気で酸化腐食試験を行った。

なお、比較のため、上記A<sub>2</sub>拡散浸透処理は行わず、他は上記本発明の金属ハニカム担体と同様にして比較金属ハニカム担体を作製し、同様の試験を行った。なお、ハニカム構造体内及びハニカム構造体と外筒との接合には、ニッケル系ろう材を用いた。

この高温耐久性試験は、金属ハニカム担体を炉内に入れ、大気中で室温と1000℃との間を7分毎に昇温、降温させることにより行った(1サイクル14分)。

その結果、比較金属ハニカム担体は約800回の昇降温繰返し時点において、平板と波板との接触部及びハニカム構造体と外筒との間の各接合部に剥離が見られた。しかし、本発明の金属ハニカム担体は2000回の昇降温繰返しにおいても何の損傷も見られなかった。

また、上記本発明の金属ハニカム担体を、大気中1100℃で1500時間放置したが酸化腐食

その他の条件は、第1実施例と同じである。測定結果を第1表及び第2表に示す。

上記の接合率とは、ハニカム構造体の長さ方向の中心断面における、「全接点数即ち波板と平板との接触点数P」に対する、上記浸透処理によって実際に接合している「接合点数Q」の割合、即ち $100 \times Q / P (\%)$ をいう。

第1表より知られるごとく、拡散浸透処理温度は、700~1000℃において行うことが好ましい。特に、50%以上の接合率を得るには、最低でも700℃で1時間行うことが好ましい。そして、温度、時間を増すことによって、接合率は、一層向上することが分る。

また、第2表より知られるごとく、A<sub>2</sub>の拡散浸透によりハニカム構造体中のA<sub>2</sub>含有量を5%以上とするには、最低でも700℃で1時間の処理を行うことが好ましい。そして、温度及び時間を増すことによって、A<sub>2</sub>含有量を増加させることができ、耐酸化、耐食性に一層優れた金属ハニカム担体を得ることが分る。

第1表  
(接 合 率%)

拡散温度 (℃)	拡散時間(時)				
	0.5	1	10	20	30
1050	溶損	←	←	←	←
1000	98	99	99	99	97
950	90	95	95	97	97
900	80	90	91	92	91
850	70	83	82	83	85
800	50	68	73	75	75
750	44	60	65	70	50
700	33	54	55	54	55
680	12	15	20	25	20

第2表  
(拡散浸透層のA含有量(重量%))

拡散温度 (℃)	拡散時間(時)				
	0.5	1	10	20	30
1050	溶損	←	←	←	←
1000	29.54	30.05	30.91	31.51	30.28
950	15.64	18.14	20.1	26.55	28.91
900	12.10	13.35	16.71	25.42	25.65
850	10.92	11.22	14.09	18.87	19.05
800	9.05	9.20	10.49	13.51	17.31
750	5.08	7.29	9.54	11.49	12.10
700	4.15	5.71	8.05	8.54	8.51
680	3.05	3.03	3.08	3.10	3.05

4. 図面の簡単な説明

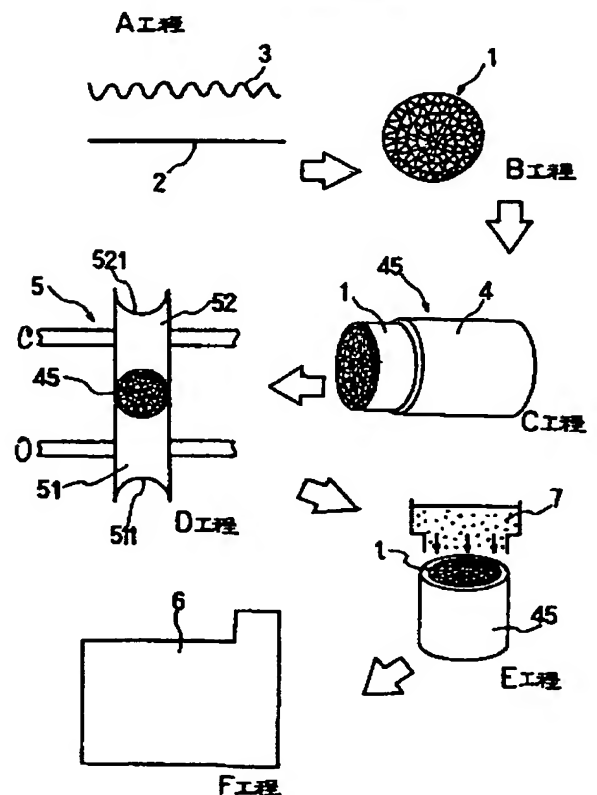
第1図～第5図は第1実施例を示し、第1図は金属ハニカム担体の製造工程を示す図、第2図は金属ハニカム担体の一部破断斜視図、第3図はハニカム構造体の斜視図、第4図は金属ハニカム担体の接合状態を示す一部断面図、第5図は金属ハニカム担体のAと拡散浸透層の状態を示す一部断

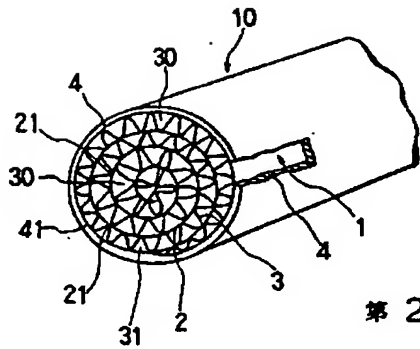
面図である。

- 1... ハニカム構造体、
- 2... 平板、 21、41... 接触部、
- 3... 波板、 30... 空隙、
- 4... 外筒、
- 5... ローラガイド、
- 6... 加熱炉、
- 7... アルミニウム拡散剤、
- 71... Aと拡散浸透層、

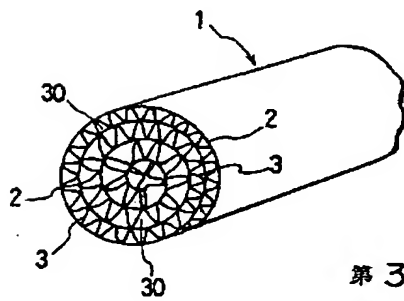
出 願 人  
愛 知 製 鋼 株 式 会 社  
代 理 人  
弁 理 士 高 橋 祥 泰

第1図



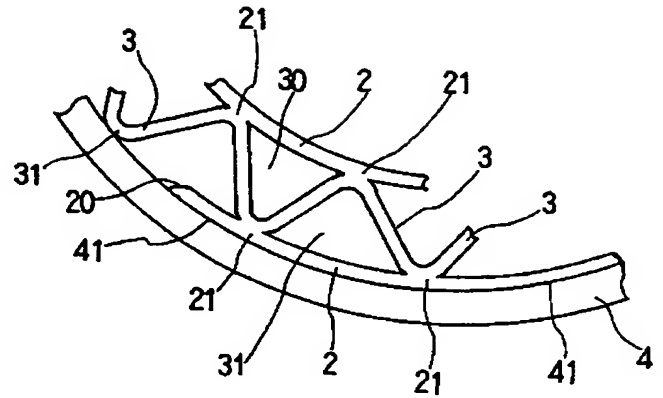


第 2 図



第 3 図

第 4 図



第 5 図

